Beiträge zur Kenntniss

ungesättigter

aromatischer Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

der

Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Facultät

der

Universität Strassburg

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

F. Binder

aus Nordleda.

Schwerin, 1877.

Hofbuchdruckerei von Dr. F. Bärensprung.

72

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547015_0063

Nachstehende Untersuchungen wurden im Laboratorium des Herrn Professor Dr. Rudolph Fittig ausgeführt und erlaube ich mir demselben für die werthvollen Rathschläge, die er mir hierbei zu Theil werden liess, an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Die vor Jahren viel diskutirte, interessante Frage, ob die sogenannten ungesättigten organischen Verbindungen Kohlenstoffatome mit freien Valenzen oder nur mehrfach gebundene enthalten, ist seit längerer Zeit nicht mehr berücksichtigt worden. Mit Ausnahme des Kohlenoxyds sind bis jetzt keine Beispiele beigebracht, welche als Beweis für die eine oder andere Hypothese gelten könnten, und es sind deswegen die Ansichten über diesen Gegenstand noch getheilt. Um überhaupt ein endgiltiges Urtheil darüber abgeben zu können, bedarf es jedenfalls eines reichlicheren Materials, als es uns bis jetzt zu Gebote steht. In neuester Zeit hat Professor Fittig die Untersuchungen in dieser Richtung wieder aufgenommen.

Um einen weiteren Beitrag zur Entscheidung dieser Frage zu liefern, hat mich derselbe veranlasst die Zimmtsäure, das Anethol und das Eugenol nach dieser Seite hin zu studiren.

Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf die Zimmtsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Etwa 20 Gramm fein gepulverter und gut getrockneter Zimmtsäure wurden in einen gut verschliessbaren Cylinder gebracht und bei gewöhnlicher Temperatur mit der zehnfachen Menge bei 0^0 gesättigter Bromwasserstoffsäure übergossen. Die Zimmtsäure löste sich darin auf, schied sich aber in Form eines festen Körpers sofort wieder ab. Um die Reaction vollständig zu beenden, liess ich das Gemisch während häufigen Umschüttelns noch drei Tage mit einander in Berührung. Dann filtrirte ich durch Asbest ab, wusch mit wenig kaltem Wasser nach und stellte die Masse neben Kalihydrat unter den Exsiccator. Um zu constatiren, ob sich Bromwasserstoffsäure angelagert habe, machte ich von dem so erhaltenen Product eine Brombestimmung. Zu diesem Zwecke trocknete ich bei 60^0 bis zum constanten Gewicht und behandelte dann mit Natriumamalgam.

Die Analyse des offenbar noch etwas unreinen Materials deutete mit ziemlicher Sicherheit auf die Bildung des Additionsproductes $C_9 H_9 O_2$ Br. hin.

Es ergaben 0,25 Gramm:

0,1995 Ag. Br. = 0,08489 Br.,
entsprechend 33,96 pCt. Br.,
berechnet 34,93 „ „

Die Substanz suchte ich von etwa noch beigemengter Zimmtsäure oder einer sonstigen Verunreinigung durch Krystallisation zu befreien.

In Alkohol und Aether ist die Verbindung leicht löslich, krystallisirt daraus aber nicht gut; ohnedies schienen mir diese Lösungsmittel insofern wenig geeignet, weil die Zimmtsäure ebenfalls darin leicht löslich ist und deshalb die Trennung beider sehr schwierig sein musste. In wasserfreiem Schwefelkohlenstoff dagegen fand ich ein ausgezeichnetes Krystallisationsmittel; die Verbindung ist nämlich hierin sehr schwer löslich, namentlich in der Kälte; löst man daher in der Wärme und filtrirt rasch ab, so scheidet sich die Verbindung schon nach kurzer Zeit in schönen farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man auf diese Weise ganz reine Substanz; die Möglichkeit einer Verunreinigung durch Zimmtsäure ist auch ausgeschlossen, da diese in Schwefelkohlenstoff viel leichter löslich ist und also immer in Lösung zurückbleibt.

Zwei Analysen dieser bei 100° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

1) 0,269 Grm. lieferten 0,2217 Ag. Br. = 0,09434 Br.

2) 0,2335 Grm. lieferten 0,192 Ag Br. = 0,0817 Br.

Berechnet für	Gefunden
$C_9 H_9 O_2$ Br.	1) 35,07 pCt. Br.
34,93 pCt. Br.	2) 34,99 „ „

Es hatte sich also offenbar das Additionsproduct, die Bromhydrozimmtsäure gebildet; letztere schmilzt bei 137°, zersetzt sich aber bei dieser Temperatur unter Gasentwickelung.

Glaser[1]) hat eine Säure von der gleichen Zusammensetzung durch Einwirkung von Brom auf Hydrozimmtsäure erhalten, jedoch scheint hier das Brom nicht in die Seitenkette, sondern in den Benzolkern eingetreten zu sein. Er nennt sie Monobromphenylpropionsäure; sie unterscheidet sich von der, die ich erhalten habe, ausser im Schmelzpunkt wesentlich dadurch, dass sie sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt, während sich die hier besprochene, wie bald erwähnt wird, damit zersetzt.

---

1) Annalen 143,341.

Auf die Resultate, die derselbe[1]) durch directe Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Hydrozimmtsäure erhalten hat, ebenso wie auf die Versuche von Swarts[2]) nnd Erlenmeyer[3]), die direct Zimmtsäure mit Bromwasserstoffsäure behandelten, werde ich später zurückkommen.

Behandlung der Bromhydrozimmtsäure mit Wasser bei höherer Temperatur.

Schon beim Beginn dieser Versuche hatte ich Gelegenheit zu beobachten, dass noch nicht vollständig trockne Rohsubstanz einer schwachen Erwärmung ausgesetzt, sich unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzte, während vollständig trockne diese Eigenschaft nicht zeigte. Es lag sehr nahe, diese Zersetzung auf den Einfluss des Wassers zurückzuführen und führte ich, um Gewissheit darüber zu erlangen, folgenden Versuch aus: Ungefähr 8 Grm. reiner Substanz wurden am Rückflusskühler zwei Stunden lang mit der zehnfachen Menge destillirten Wassers gekocht. Während des Kochens erhielt ich Oeltropfen, die, vielleicht von geschmolzener Säure herrührend, beim Erkalten wieder verschwanden.

---

1) Annalen 147,95. 2) Annalen 137,231.
4) Annalen 135,122.

Nach einigem Stehen erfüllte sich der ganze Kolben mit einer Krystallmasse, von der ich abfiltrirte und die sich durch den Schmelzpunkt, durch ihre Krystallform, sowie durch eine Elementaranalyse als Zimmtsäure erwies.

0,2072 Grm. gaben 0,105 H_2O = 0,0117 H
0,5537 CO_2 = 0,151 C.

Berechnet für	Gefunden
C_9 H_8 O_2	
C = 72,97	C = 72,88
H = 5,4	H = 5,65

Um zu sehen, in welchem Mengenverhältnisse die Zimmtsäure zurückgebildet war, hatte ich auf einem gewogenen Filter abfiltrirt und erhielt circa 2 Grm. Wäre die Reaction quantitativ verlaufen, so hätte ich, da die Zimmtsäure in Wasser schwer löslich ist, 5 Grm. erhalten müssen. Offenbar war noch eine andere Reaction nebenher verlaufen, deren Product in dem Filtrate zu suchen war. Ich schüttelte dieses daher mehrmals mit Aether aus, destillirte davon ab und erhielt als Rückstand eine krystallinische Masse, die ich aus Wasser umkrystallisirte. Die Substanz zeigte sehr grosse Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, schied sich aber beim Hineinbringen eines Krystalls in schönen, sternförmig gruppirten Nadeln aus. Nach mehrmaligem Um-

krystallisiren presste ich zwischen Fliesspapier von der noch anhaftenden Mutterlauge ab, trocknete bei 60° und fand einen constanten Schmelzpunkt bei 93°. Eine Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,2378 Grm. lieferten 0,5654 CO_2 — 0.1542 C.
0,1324 H_2O — 0,01471 H.

Berechnet für $C_9 H_{10} O_3$	Gefunden
C = 65,06	C = 64,84
H = 6,02	H = 6,19

Ihre physikalischen Eigenschaften charakterisirten sie genau als Phenylmilchsäure; für 1 Bromatom war demnach unter Abscheidung von Bromwasserstoffsäure die Hydroxylgruppe eingetreten. Ich habe die Phenylmilchsäure nicht weiter studirt, da sie schon hinreichend von Glaser[1]) beschrieben ist und dessen Angaben in Betreff des Schmelzpunkts, der Löslichkeit und der Krystallform vollständig mit den meinigen übereinstimmen.

Einwirkung von kohlensaurem Natron auf die Bromhydrozimmtsäure.

Etwa $5^1/_2$ Grm. reiner Säure wurden in einem Kolben mit der zehnfachen Menge kalten Wassers

1) Annalen 147,86.

übergossen und hierzu festes kohlensaures Natron in dem Verhältniss gesetzt, dass auf 2 Molecüle Säure — 3 Molecüle des Salzes kamen. Anfangs entstand eine milchige Trübung und zugleich trat ein sehr aromatischer Geruch auf. Nach einigem Stehen war die Flüssigkeit unter Abscheidung eines leichten farblosen Oels ganz klar geworden; ich goss hiervon in ein Proberohr ab und um zu sehen, ob sich in der Wärme noch mehr Oel bilden würde, erhitzte ich einige Zeit am Rückflusskühler. Es fand jedoch keine Oelabscheidung mehr statt, ein Beweis, dass die Reaction schon vollständig bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gegangen war. Das erhaltene Oel liess ich einige Tage mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung, um von dem noch anhaftenden Wasser möglichst zu befreien, dann destillirte ich und fand, dass die ganze Masse bis auf einen kleinen harzigen Rückstand constant bei 144—144,5° überging. Eine Elementaranalyse lieferte Zahlen, aus denen sich die Formel $C_8 H_8$ berechnet.

1) 0,1862 Grm. lieferten 0,6288 CO_2 — 0,1715 C
0,1312 H_2O — 0,0146 H.

2) 0,2925 Grm. lieferten 0,9868 CO_2 — 0,2691 C
0,2015 H_2O — 0,02239 H.

Berechnet auf $C_8 H_8$	Gefunden	
C = 92,3	1) 92,11	2) 92
H = 7,69	1) 7,84	2) 7,62

Offenbar hatte sich hier unter Austritt von Kohlensäure und Bromwasserstoff Styrol gebildet. Den Siedepunkt, der nach den bisherigen Angaben erst bei 146° liegen soll, fand ich, wie schon oben bemerkt, bei 144—144,5°. Um zu sehen, ob in der vom Styrol getrennten Flüssigkeit noch ein andrer Körper enthalten sei, säuerte ich mit verdünnter Schwefelsäure an; alsbald schieden sich Krystalle ab, von denen ich abfiltrirte und die sich durch ihr charakteristisches Aussehen, sowie durch ihren Schmelzpunkt als Zimmtsäure erwiesen. Zu einer Elementaranalyse war die Menge nicht ausreichend, da im Ganzen nur 0,2 Grm. zurückgebildet waren. Das Filtrat schüttelte ich mehrmals mit Aether aus, destillirte von diesem ab und erhielt nach zweimaligem Umkrystallisiren reine Substanz. Ich trocknete bei 60° und fand einen constanten Schmelzpunkt bei 93°. Aus einer Elementaranalyse ergaben sich folgende Zahlen:

0,2155 Grm. lieferten 0,5128 CO_2 — 0,1398 C
0,1197 H_2O — 0,0133 H.

Ich hatte hier demnach die Phenylmilchsäure unter Händen, die die angegebenen Werthe verlangt:

Gefunden: C = 64,87, H = 6,18.

Berechnet: C = 65,06, H = 6,02.

Die Reaction mit kohlensaurem Natron war demnach nach drei Richtungen verlaufen: es hatte sich Styrol, Zimmtsäure und Phenylmilchsäure gebildet. Die Zersetzung des Molecüls ist also theils in der Weise verlaufen, dass das Brom sich mit dem Natrium des gebildeten Natriumsalzes verband und der Rest des Molecüls in Kohlensäure und Styrol zerfiel,

theils aber wurde unter Austritt von Bromwasserstoffsäure Zimmtsäure zurückgebildet,

während in einer Anzahl anderer Molecüle sich das Bromatom, unter Bildung von Phenylmilchsäure, gegen die Hydroxylgruppe austauschte.

Diese Reactionen erlauben uns nun ganz bestimmte Schlüsse zu ziehen auf die Constitution der hier in Rede kommenden Körper.

Was zunächst die Bromhydrozimmtsäure anlangt, so kann dieselbe nur derart constituirt sein, dass das Brom an das mit dem Benzolkern direct in Verbindung stehende Kohlenstoffatom getreten ist; denn wäre das Brom an das

mittlere Kohlenstoffatom der Seitenkette getreten, so müsste bei der Bildung des Styrols schon in der Kälte eine moleculare Umlagerung stattfinden, was im höchsten Grade unwahrscheinlich ist, oder wir müssten beim Styrol an demjenigen Kohlenstoffatom, welches die Seitenkette schliesst, zwei freie Affinitäten annehmen, was wir nach den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen für unwahrscheinlich halten dürfen.

Daraus ergiebt sich aber, dass die Formel $C_6 H_5 — CH_2 — CHOH — COOH$, die Glaser für die Phenylmilchsäure aufgestellt hat, nicht richtig sein kann, sondern dass dieser eine der Aethylenmilchsäure analoge Constitution zukommen muss, also $C_6 H_5 — CHOH — CH_2 -- COOH$.

Die Frage, ob die Zimmtsäure doppelte Bindung oder zwei freie Affinitäten besitzt, bleibt durch diese Resultate unentschieden; während die leichte Additionsfähigkeit von Bromwasserstoffsäure für die Annahme freier Affinitäten spricht, so spricht andrerseits die Rückbildung von Zimmtsäure neben Phenylmilchsäure dagegen.

Denselben Versuch wie mit der reinen Bromhydrozimmtsäure wiederholte ich mit dem direct aus Zimmtsäure und Bromwasserstoffsäure erhaltenen Product, das ich nur durch Abfiltriren und Abpressen möglichst von Flüssigkeit befreit

hatte. Ich erhielt so aus 12 Gramm Bromhydrozimmtsäure ungefähr 3,5 Grm. Styrol, immerhin eine ganz gute Ausbeute. Die Methode dürfte somit für die Darstellung von Styrol wohl geeignet sein. Dieses so gewonnene, vorher aber noch durch Destillation gereinigte Styrol war nach achtwöchentlichem Stehen fest geworden und hatte sich polymerisirt; durch Destillation ging es aber wieder in die gewöhnliche Modification über.

Verhalten der Bromhydrozimmtsäure beim Erhitzen.

Dieser Versuch wurde möglichst quantitativ ausgeführt und verfuhr ich zu diesem Zweck folgendermassen: An einem mit einem doppelt durchbohrten Korke versehenen Proberohr wurden zwei gebogene, ungleich lange Glasröhren angebracht, das Ganze gut getrocknet, gewogen und eine bestimmte Menge reiner Bromhydrozimmtsäure hineingebracht. Dann hing ich den Apparat in ein Paraffinbad, legte zu beiden Seiten Chlorcalciumrohre vor und liess nun einen langsamen Luftstrom in der Weise durchsaugen, dass dieser durch das längere Rohr eintrat. Die Säure schmolz wegen der grösseren Masse erst bei 143°; alsbald begann die Gasentwickelung und liess

ich nun die Temperatur nicht über 150° steigen. Die geschmolzene Masse färbte sich mit der Dauer des Erhitzens immer dunkler, während sich in den kältern Theilen des Proberohrs schöne weisse Krystalle ansammelten. Als die Gasentwickelung beendet war, erhitzte ich, um die Reaction vollends zu Ende zu führen, noch einige Grade höher, nahm den Apparat dann aus dem Paraffinbade heraus, lies erkalten und wog. Ich erhielt folgendes Resultat:

Aus 1,488 Substanz hatte ich 1,0015 zurückerhalten.

Dies berechnet auf die directe Spaltung in Bromwasserstoffsäure und Zimmtsäure, gab 67,8 pCt. Die Theorie verlangte 64,6 pCt. und war demnach die Reaction ganz quantitativ in diesem Sinne verlaufen. Zur grössern Sicherheit krystallisirte ich den Rückstand aus Schwefelkohlenstoff um und fand sowohl durch das charakteristische Aussehen der Krystalle, sowie durch deren Schmelzpunkt, dass es in der That Zimmtsäure war.

Schon an einer andern Stelle habe ich erwähnt, dass Swarts[1]) und Erlenmeyer[2]), sich auf andere in dieser Beziehung schon erhaltene Resultate

1) Annalen 137,231. 2) Annalen 135,122.

stützend, auch versuchten, das Additionsproduct der Zimmtsäure mit Bromwasserstoffsäure darzustellen. Als Swarts zu diesem Zwecke in zusammengeschmolzenen Röhren erhitzte, erhielt er neben Kohlensäure ein indifferentes bromhaltiges Oel, das er nicht weiter untersucht hat; jedenfalls wird dies α Monobromstyrol gewesen sein. Erlenmeyer hat in ähnlicher Weise verfahren, erhielt jedoch nicht wie Swarts ein bromhaltiges Oel, sondern Kohlensäure und Distyrol. Sollte sich nun in der That die hier besprochene Bromhydrozimmtsäure gebildet haben, so sind auch die erhaltenen Resultate aus den bis jetzt von mir angeführten Thatsachen wohl erklärlich.

Einwirkung von bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure auf Zimmtsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Als ich Zimmtsäure mit der zehnfachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure behandelte, zeigte sie dasselbe Verhalten wie gegen Bromwasserstoffsäure; sie löste sich darin erst auf, schied sich aber sofort wieder als feste Masse ab. Das Ganze liess ich nun noch drei Tage mit einander in Berührung und behandelte das gebildete Product dann wie das direct aus Bromwasserstoff-

säure und Zimmtsäure erhaltene. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff erhielt ich schöne weisse Krystalle, die folgenden Jodgehalt besassen:

1) 0,27 Grm. lieferten 0,2294 Ag J. = 0,1239 J.
2) 0,2682 Grm. lieferten 0,2268 Ag J. = 0,1226 J.

Berechnet auf	Gefunden
$C_9 H_9 O_2$ J.	1) 45,89 pCt. J.
46,01 pCt. J.	2) 45,71 pCt. „

Es hatte sich also auch hier das Additionsproduct gebildet. Was die Löslichkeit in Alkohol und Aether anbetrifft, so ist sie dieselbe, wie bei der Bromhydrozimmtsäure; in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff jedoch ist die Jodhydrozimmtsäure leichter löslich und krystallisirt daraus auch in etwas anderer Form. Sie schmilzt bei 119—120°, zersetzt sich aber bei dieser Temperatur unter Schwärzung; dieselbe Zersetzung scheint schon bei gewöhnlicher Temperatur stattzufinden, indem sie sich bei längerem Liegen an der Luft gelb färbt.

Behandlung der Jodhydrozimmtsäure mit Wasser.

Etwa 5 Grm. der reinen Säure wurden mit der zehnfachen Menge Wassers zwei Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht. Beim Er-

kalten erhielt ich eine krystallinische Masse, von der ich auf einem gewogenen Filter abfiltrirte und die den Schmelzpunkt der Zimmtsäure zeigte. Ich erhielt auf diese Weise 2 Grm. Zimmtsäure, zugleich ein Anhaltspunkt dafür, dass sich nicht viel Nebenproducte gebildet haben konnten. Das Filtrat schüttelte ich mehrmals mit Aether aus, destillirte von diesem ab und erhielt einen, von der Zersetzung des gebildeten Jodwasserstoffs herrührenden, gebräunten Rückstand. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser erhielt ich schöne, weisse Krystalle, die sich sowohl durch ihre charakteristische Form, wie durch den Schmelzpunkt als Phenylmilchsäure erwiesen.

Behandlung der Jodhydrozimmtsäure mit kohlensaurem Natron.

Die Styrolbildung ging wie bei der analogen Bromverbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur von Statten. Zuerst entstand eine milchige Trübung und alsbald erfolgte die Abscheidung des Kohlenwasserstoffs. Ich destillirte vom Styrol, das mit den ersten Wasserdämpfen überging, ab, liess es dann einige Tage mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung und fand, als ich es da der directen Destillation unterwarf, wiederum einen constanten Siedepunkt bei 144°—144,5°.

Ich wandte bei diesem Versuch dasselbe Mengenverhältniss von kohlensaurem Natron und Wasser an, wie bei der gebromten Säure; auf 10,5 Grm. Substanz kamen demnach 16 Grm. kohlensaures Natron und 105 Grm. Wasser. Die Ausbeute an Styrol war eine bedeutendere, wie bei der Bromhydrozimmtsäure; ich erhielt nämlich 3,6 Grm. chemisch reines Styrol, der Theorie nach waren erforderlich 5,4 Grm.

Den vom Kohlenwasserstoff abdestillirten Rückstand säuerte ich mit verdünnter Schwefelsäure an, schüttelte, da keine Ausscheidung stattfand, mehrmals mit Aether aus, destillirte von diesem ab und löste den Rückstand in Wasser. Bei mässiger Concentration schieden sich einige flockige Krystalle ab, die den Schmelzpunkt der Zimmtsäure zeigten; bei weiterem Eindampfen erhielt ich andere Krystalle, die in ihren Eigenschaften denen der Phenylmilchsäure gleich waren. Da ich bei diesem Versuch sowohl von der Zimmtsäure wie von der Oxydsäure geringe Quantitäten erhalten hatte, lag der Gedanke sehr nahe, dass wenn die Jodhydrozimmtsäure mit kohlensaurem Natron in der Wärme behandelt werde, sich ausschliesslich Styrol bilden würde. Ich trug zu diesem Zweck in eine siedende Lösung von überschüssigem kohlensaurem Natron eine entspre-

chende Menge reiner Säure in kleinen Portionen ein, wobei jedesmal eine milchige Trübung unter Abscheidung von Styrol eintrat. Nach beendigter Reaction destillirte ich vom Styrol ab und untersuchte den Rückstand auf die Nebenproducte; ich fand nun, dass sich letztere nur in sehr minimaler Menge gebildet hatten, indem ich kaum sichtbare Spuren von Zimmtsäure und eine kaum durch den Schmelzpunkt nachweisbare Menge von Phenylmilchsäure erhielt. Es hatte sich demnach fast nur Styrol gebildet und als ich das Gewicht desselben bestimmte, fand ich auch nahezu die theoretische Menge; so erhielt ich aus 4,5 Grm. Säure 1,6 Grm. Styrol, erforderlich waren 1,77 Grm.

Jetzt wo ich die Brom- und Jodhydrozimmtsäure in ihren charakteristischen Eigenschaften gekennzeichnet habe, ist es wol am Platze, der Resultate Erwähnung zu thun, die Glaser[1]) durch directe Einwirkung von rauchender Brom- und Jodwasserstoffsäure auf die Phenylmilchsäure erhalten hat.

Diese zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den Halogensäuren und liefert unter Wasserabscheidung Verbindungen, die die-

1) Annalen 147,95.

selbe Zusammensetzung zeigen, wie die, welche ich erhalten habe. Da für mich in diesem Falle nur die durch Brom- und Jodwasserstoffsäure erhaltenen Producte von Interesse sind, so berücksichtige ich nur diese.

Betrachten wir zunächst die Bromverbindung: Glaser giebt an, dass er keinen constanten Schmelzpunkt habe finden können, sondern dass dieser zwischen 130°—140° liege; ferner dass die Verbindung sich bei dieser Temperatur in Bromwasserstoffsäure und Zimmtsäure zersetze, dass diese Zersetzung durch Kochen mit Wasser aber noch leichter vor sich gehe.

Die Jodverbindung schmilzt nach ihm bei 119°—120° unter Schwärzung, indem sie sich dabei unter Jodabscheidung zersetzt. Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge erhält er Zimmtsäure und Jodwasserstoffsäure, durch Behandeln mit wässeriger Kalilauge dagegen Styrol.

Bei einem Vergleich der Glaser'schen Angaben mit den meinen kann wol kein Zweifel darüber obwalten, dass die so erhaltenen Säuren identisch sind. Die einzige Verschiedenheit in unsern Resultaten besteht darin, dass Glaser bei der Bromverbindung keinen constanten Schmelzpunkt erhalten hat, aber dies rührt jedenfalls von unreiner Substanz her. Für die Identität der Ver-

bindungen spricht ferner der Umstaud, dass ich durch Zersetzung der Säuren dieselbe Phenylmilchsäure zurückerhielt, von der Glaser ausgegangen ist. Hätten die Atome des Bromwasserstoffs in der Zimmtsäure eine verschiedenartige Stellung, so hätte ich auch eine isomere Phenylmilchsäure erhalten müssen. Dass die Formel $C_6 H_5 — CH_2 — CHOH — COOH$, die Glaser für diese Säure aufgestellt hat, unwahrscheinlich ist, habe ich schon an einer andern Stelle erwähnt.

Darstellung des Zimmtsäure-Dibromids.

Zu fernern Versuchen in dieser Richtung sollte mir die Phenylpropiolsäure $C_9 H_6 O_2$ dienen. Bei der Darstellung derselben nach der Glaser'schen[1]) Methode suchte ich das bis jetzt allgemein angewandte, aber so sehr langwierige Verfahren der Bildung des Dibromids der Zimmtsäure auf einfachere Weise bewerkstelligen zu können. Glaser und ebenso Schmitt[2]) erhalten das Additionsproduct durch langsame Einwirkung von Bromdämpfen auf Zimmtsäure und ist diese Darstellungsmethode bis jetzt im Wesentlichen beibehalten worden.

---

1) Annalen 154,140. 2) 127,319.

Ich verfuhr auf analoge Weise wie Fittig und Kachel bei Darstellung des Tetrabromids der Sorbinsäure, Fittig und Mielck bei Darstellung des Tetrabromids der Piperinsäure. 6 Grm. gut getrockneter Zimmtsäure wurden bei gewöhnlicher Temperatur in möglichst wenig wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gelöst und zu dieser Lösung durch einen Scheidetrichter tropfenweise Brom gebracht. Auf einigem Zusatz von Brom bildete sich eine den ganzen Kolben erfüllende voluminöse Masse, die sich aber bei weiterm Zusatz von Brom auflöste und sich unten in Gestalt eines schweren, krystallinischen Körpers wieder ausschied. Allmälig wurde die ganze theoretische Menge Brom hinzugesetzt, es wurde hierbei weder Wärme frei, noch traten merkliche Spuren von Bromwasserstoff auf. Als sich das gebildete Product vollständig abgesetzt hatte, wurde es abfiltrirt, mit wasserfreiem Schwefelkohlenstoff nachgewaschen und dann, nachdem der Schwefelkohlenstoff an der Luft verdunstet war, unter den Exsiccator gestellt. Zwei Brombestimmungen mittelst Natriumamalgam ergaben Zahlen, die auf die Formel des Dibromids stimmten:

1) 0,2685 Grm. lieferten 0,3281 Ag Br. = 0,1395 Br.

2) 0,2445 Grm. lieferten 0,2946 Ag Br. = 0,1254 Br.

Berechnet auf	Gefunden
$C_9 H_8 O_2 Br_2$	1) 51,95
Br. = 51,94 pCt.	2) 51,28

Diese Reaction war zudem ganz quantitativ verlaufen; so erhielt ich aus 6 Grm. Zimmtsäure 11,8 Grm. Dibromid, theoretisch waren erforderlich 12,5 Grm.

Das Dibromid zeigte den Schmelzpunkt 195° und stimmte auch in seinen sonstigen Eigenschaften vollständig mit den Glaser'schen Angaben überein. Etwa 20 Grm. verarbeitete ich nun auf Phenylpropiolsäure, erhielt jedoch, obgleich ich das Glaser'sche Verfahren ganz genau inne hielt, zu geringe Ausbeute, um weitere Versuche ausführen zu können.

Interessant schien es mir nun, die Zersetzung des chemisch reinen Dibromids mit Wasser zu beobachten, und behandelte ich zu diesem Zwecke ungefähr 8 Grm. desselben mit der zehnfachen Menge Wassers am aufsteigenden Kühler. Als ich kurze Zeit gekocht hatte, schieden sich Oeltropfen ab, ich unterbrach aber die Reaction erst nach zwei Stunden. Dann destillirte ich vom Oel, das die Eigenschaften des Bromstyrols zeigte, ab, dampfte den Rückstand ein und stellte

ihn unter den Exsiccator. Anfangs schieden sich noch Spuren von Zimmtsäure aus, von denen ich abfiltrirte, dann aber Krystalle in Form von sechsseitigen Blättchen, die die Eigenschaften der Phenylbrommilchsäure zeigten, indem sie unter anderm in wasserfreiem Zustand bei 125°, in wasserhaltigem bei 122° schmolzen. Glaser[1]), der das Verhalten des Dibromids gegen Wasser auch studirt hat, giebt nun an, dass sich sehr viel Zimmtsäure zurückbilden solle und dass zugleich harzartige, dunkelgefärbte Producte entständen.

Zimmtsäure habe ich nun, wie schon bemerkt, auch erhalten, aber in so minimaler Menge, dass sie kaum durch den Schmelzpunkt nachweisbar war; von letzteren dagegen habe ich gar nichts bemerkt. Die Verschiedenheit der Glaser'schen Resultate mit den meinen rührte aber sehr wahrscheinlich nur daher, dass Glaser das direct durch Einwirkung von Bromdämpfen auf Zimmtsäure erhaltene Product zu dieser Reaction verwendet hat.

Darstellung des Natriumsalzes der Dibromhydrozimmtsäure.

Als ich zu einer wässerigen Lösung des Dibromids kohlensaures Natron in der Kälte hin-

1) Annalen 147,83.

zusetzte, entstand sofort ein dicker, flockiger Niederschlag. Nach wenigem Stehen filtrirte ich hiervon ab, wusch mit wenig kaltem Wasser nach und fand, dass sich das Natriumsalz gebildet hatte. Dieses Salz ist in der Kälte in kohlensaurem Natron vollständig unlöslich und kann man es tagelang damit in Berührung lassen, ohne dass Zersetzung eintritt; erwärmt man jedoch nur kurze Zeit, so zersetzt es sich unter Bildung von Bromstyrol. In kaltem Wasser ist das Salz ziemlich leicht löslich, und setzt man zu einer solchen wässerigen Lösung Salzsäure, so scheidet sich sofort die Säure wieder aus.

Schmitt[1]) hat das Natriumsalz auch dargestellt, erhält es jedoch nicht auf so directe Weise wie ich.

Ein vollständig analoges Verhalten wie dies Dibromid, durch einfaches Zusammenbringen mit kohlensaurem Natron das entsprechende Salz zu geben, zeigen das Tetrabromid der Piperinsäure und der Sorbinsäure, wie dies von Fittig und Mielck[2]) resp. Fittig und Kachel[3]) gezeigt ist. Letztere benutzen sogar diese Bildung des Natriumsalzes, um der entsprechenden Mutterlauge die freie Säure zu entziehen.

1) Annalen 127,319.
2) Annalen 172,154.
3) Annalen 168,282.

Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf das Anethol

$$C_{10}\ H_{12}\ O = (C_6\ H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ C_3\ H_5\ ? \end{cases})$$

Eine in der Kälte zwischen Fliesspapier gut getrocknete Menge Anethols wurde in einem Cylinder mit der zehnfachen Menge bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure übergossen. Sofort schied sich auf der Flüssigkeit ein dunkelbraunes Oel ab, das ich noch drei Tage unter häufigem Umschütteln mit der Bromwasserstoffsäure in Berührung liess. Dann hob ich die überstehende Flüssigkeit ab, wusch sie mit wenig kaltem Wasser und stellte sie neben Kalihydrat unter den Exsiccator. Durch das Behandeln mit Wasser war die dunkelbraune Farbe des Oels, die vielleicht nur von zersetzter Bromwasserstoffsäure herrührte, in eine gelblichgraue übergegangen. Weder unter dem Exsiccator noch in einer Kältemischung von — 18° gelang es mir, das Oel fest zu erhalten. Ich wog mir nun eine bestimmte Menge dieses Oels in einen Tiegel, trocknete darin bei 50° bis zum constanten Gewicht, brachte einen Theil der Substanz in ein gewogenes Röhrchen und machte mittelst Aetz-

kalk eine Bromanalyse, die folgendes Resultat lieferte:

0,1515 gaben 0,0408 Br. = 0,0173 Br.

Berechnet auf	Gefunden
C_{10} H_{13} O Br.	
34,95 pCt. Br.	11,41 pCt.

Da ich zu wenig Brom fand, lag die Vermuthung sehr nahe, dass die Bromwasserstoffsäure noch nicht hinreichend auf das Anethol eingewirkt habe; ich behandelte daher nochmals ein gleiches Verhältniss beider ungefähr 10 Tage lang und hob erst dann das Oel ab. Um aber einen etwaigen Fehler zu vermeiden, der vorhin durch das Waschen mit Wasser entstanden sein könnte, löste ich sofort in Aether und liess die ätherische Lösung an der Luft verdunsten. Dann stellte ich das Oel längere Zeit neben Kalihydrat unter den Exsiccator und machte eine Brombestimmung. Aber auch diese gab ein ebenso ungünstiges Resultat und kann man wol annehmen, dass polymere Umlagerungen stattgefunden haben. Da es mir nicht gelang, das Additionsproduct zu isoliren, wandte ich mich zu einem andern Körper, dem Eugenol.

Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf das Eugenol $C_6H_3\begin{cases}OH\\OCH_3\\C_3H_5\end{cases}$

Das Eugenol wurde von mir nach dem Verfahren von Wassermann[1]) dargestellt und erhielt ich sehr reichliche Ausbeute, Wassermann giebt den Siedepunkt bei 247,5° an, ich habe ihn bei 242° gefunden und stimmte dieser mit dem von Stenhouse[2]) überein.

Als ich 12 Grm. dieses reinen Oels mit rauchender Bromwasserstoffsäure mischte, setzte sich oben sofort eine Oelschicht ab, die der beim Anethol erhaltenen sehr ähnlich sah. Nach mehrtägigem Stehen hob ich das Oel ab, wusch es mit wenig kaltem Wasser und stellte es neben Kalihydrat unter den Exsiccator. Alle Versuche, es im festen Zustand zu erhalten, waren vergebens; ich wog mir deshalb eine bestimmte Menge dieses Oels ab, trocknete bei 50° bis zum constanten Gewicht und machte mittelst Aetzkalk eine Brombestimmung:

0,2455 Grm. lieferten 0,1813 Ag Br. = 0,0772 Br.

Berechnet auf	Gefunden
$C_{10}H_{13}O_2Br$.	
32,65 pCt. Br.	31,45

1) Annalen 179,366. 2) Annalen 95,106.

Diese Zahlen ergeben also 1 pCt. zu wenig für den Fall, dass sich das Additionsproduct gebildet haben sollte, und mochte die Differenz wol daher rühren, dass noch etwas Wasser zugegen war. Um letzteren Fehler vollständig zu vermeiden, löste ich in Aether, liess die ätherische Lösung an der Luft verdunsten und machte eine Brombestimmung. Es ergab sich dabei folgendes:

0,2332 Grm. lieferten 0,1783 Ag Br. — 0,0759 Br.

Berechnet auf $C_{10} H_{13} O_2 Br.$	Gefunden
32,65 pCt. Br.	32,55 pCt.

Durch diese Analyse wurde die Bildung des Additionsproducts ausser allen Zweifel gesetzt.

Einen Theil dieser reinen Substanz behandelte ich am aufsteigenden Kühler 24 Stunden lang mit Zink und Salzsäure. Ich erhielt ein schweres, rothbraun gefärbtes Oel, das ich in Aether löste; die ätherische Lösung liess ich möglichst an der Luft verdunsten und stellte den Rückstand für einige Tage unter den Exsiccator. Darauf unterwarf ich das Product der Destillation und da es keinen constanten Siedepunkt zeigte, fractionirte ich. Bei den angegebenen Temperaturgraden ging nun folgendes über:

bis 100° etwas Wasser, gemischt mit Aetherdampf;

von 100—233° eine kleine Menge rothbraunen Oels;

von 233—260° eine anfangs gelbliche, später sich grün färbende Flüssigkeit;

von 260—280° ein dickes, dunkelbraunes Oel.

Den Rest bildete eine schwarze harzige Masse.

Die drei genannten Portionen stellte ich in eine Kältemischung von — 18°, jedoch schied keine Spur eines festen Körpers aus. Das Product von 233—260° fractionirte ich nochmals und zwar in Portionen von 233—238°, von 238—245° und von 245—255°. Diese drei grösstentheils bräunlich gefärbten Destillationsproducte stellte ich in eine Kältemischung, allein in keinem derselben fand Ausscheidung eines festen Körpers statt. Augenscheinlich haben hier polymere Umlagerungen stattgefunden, obwohl ich mir eine Rückbildung von Eugenol versprach. Auf das Verhalten des Additionsproducts gegen andere Körper habe ich Verzicht geleistet.